

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16197 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 290/06, 220/06, A61L 15/60 (74) Anwalt: WOLFF, Felix; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, D-50668 Köln (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07479 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. August 2000 (02.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität: 199 41 423.8 30. August 1999 (30.08.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BREHM, Helmut [DE/DE]; Dachsstrasse 22, D-47800 Krefeld (DE). HARTAN, Hans-Georg [DE/DE]; Lankstraat 1, D-47625 Kevelaer (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER COMPOSITION AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG UND EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to powder-form, cross-linked polymer compositions containing the following: a) 55-99.9 wt. % of at least one polymerised, ethylenically unsaturated, polymerisable monomer containing acid groups, said monomer(s) being neutralised to at least 25 mol. %; b) 0-40 wt. % polymerised, unsaturated monomers that are copolymerisable with a); c) 0.01-5.0, preferably 0.1-2.0 wt. % of one or more cross-linking agents; and d) 0-30 wt. % of a water-soluble polymer, the proportions by weight a) to d) being in relation to the water-free polymerizate composition and the sum of the components always being 100 wt. %. The inventive compositions can be obtained by continuous polymerisation during which at least one parameter that influences the polymerisation is varied according to a recurrent pattern. The invention also relates to a method for producing the inventive polymer compositions and to their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte Polymerzusammensetzungen, die a) 55-99,9 Gew.-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol.-% neutralisiert sind, b) 0-40 Gew.-% polymerisierter ungesättigter, mit a) copolymerisierbarer Monomeren, c) 0,01-5,0, vorzugsweise 0,1-2,0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel, d) 0-30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, enthalten, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew.-% ergeben und die durch kontinuierlich Polymerisation erhältlich ist, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

WO 01/16197 A1

Polymerzusammensetzung und ein Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung hydrophiler, quellfähiger Polymerzusammensetzungen für wäßrige Flüssigkeiten.

Polymerisate, die große Mengen von wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten wie Urin aufnehmen, sind als superabsorbierende Polymere bekannt.

Die Herstellung der Polymerisate erfolgt durch radikalische Polymerisation unter vorzugsweiser Verwendung von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure und deren Alkalisalze, in wäßriger Lösung oder nach den Verfahren der inversen Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie sie in US 4,286,082, DE-PS 2706135, US 4,340,706, DE-PS 3713601 und DE-PS 2840010 beschrieben werden.

Durch die Auswahl der Monomerenzusammensetzung, der Vernetzer sowie der Polymerisationsbedingungen und der Verarbeitungsbedingungen für das Polymerisatgel lassen sich Polymerisate mit unterschiedlichen Absorbereigenschaften herstellen. Weitere Variationsmöglichkeiten bietet die Herstellung von Pfropfpolymerisaten, beispielsweise unter Verwendung chemisch modifizierter Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol nach DE-OS 2512846 und die Nachbehandlung von Polymerisatgelen oder der pulverförmigen Harze durch Nachvernetzung der Oberflächen der Polymerisatpartikel, beispielsweise nach DE 4020780 C1.

Für die Verwendung der Polymerisate im Hygiene- und Sanitärbereich werden Polymerisate erzeugt, deren Neutralisationsgrad etwa zwischen 50 und 80 Mol-%, bezogen auf die polymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten, beträgt, so daß bei der Verwendung hautneutral wirkende Hydrogele gebildet werden.

Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre hinweg deutlich

verändert. Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen die Retention bei Kontakt mit Flüssigkeit im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Retention einerseits und Festigkeit des gequollenen Gels andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US 3,247,171 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hoher Retention nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird. Diese spezifische Absorptionseigenschaft, die im angelsächsischen Sprachgebrauch "absorption under pressure" (AUP) heißt, wird z. B. in der US 5,314,420 beschrieben.

Im Zuge der gestiegenen Anforderungen an Superabsorber im Hygienebereich hat es sich herausgestellt, daß die ursprüngliche Belastung bei der Messung des AUP von 21 g/cm² (0,3 psi) nicht mehr dem erwünschten Eigenschaftsstandard entspricht, wie er für Inkontinenzprodukte bzw. für Windelkonstruktionen mit niedrigen Fluffgehalten und hohen Mengen Superabsorber erforderlich ist. Demzufolge werden heute Druckbelastungen von 49 g/cm² (0,7 psi) gefordert.

Dem Fachmann sind zwar Methoden bekannt, wie z. B. Produkte mit einer hohen Retention, einer hohen Absorption, niedrigen löslichen Anteilen oder mit einer schnellen Wasseraufnahme jeweils hergestellt werden können. Die gleichzeitige Einstellung aller dieser vier positiven Eigenschaften ist mit den bisher bekannten Rezepturen jedoch nicht möglich. So ist es dem Fachmann bekannt, daß eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration Produkte mit niedrigen löslichen Anteilen ergibt, gleichzeitig führt dies aber zu Produkten mit niedriger Retention. Umgekehrt führt die Absenkung der Vernetzerkonzentration zwar zu Produkten mit hohen Retentionen aber ebenso zu hohen löslichen Anteilen.

Die Entwicklung zu immer dünneren Windelkonstruktionen im Hygienebereich geht einher mit einer stärkeren Verdichtung des Absorptionskerns unter Zunahme des Superabsorberanteils in der Superabsorber/Zellstoffmischung. Dadurch wird die homogene Flüssigkeitsverteilung im "Absorbent Core" ein immer wichtigeres

Kriterium für die vollständige Nutzung der Speicherkapazität der hochquellfähigen Polymere.

Durch die Reduzierung der Zellstoffmenge im Absorptionskern wird die Flüssigkeitsverteilung negativ beeinflusst. Der Einsatz zusätzlicher Hilfsmittel wie spezielle Vliese zur Optimierung der Flüssigkeitsverteilung ist mittlerweile Stand der Technik geworden.

Auch an die hochquellfähigen, flüssigkeitsspeichernden Polymeren werden zusätzliche Anforderungen bezüglich des Flüssigkeitsmanagements gestellt. Die flüssigkeitsspeichernden Polymeren müssen auch in einem Superabsorber/Zellstoffgemisch mit hohem Anteil an hochquellfähigen Polymeren die schnelle Verteilung von Flüssigkeit innerhalb des Superabsorber/Zellstoffgemischs zulassen bzw. unterstützen.

Konventionelle Superabsorber, die häufig gerade bezüglich einer hohen Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme optimiert sind, tendieren dazu, sofort nach dem Kontakt mit wässriger Flüssigkeit diese Flüssigkeit aufzunehmen und zu speichern. Damit ist eine starke Volumenvergrößerung der Polymerpartikel verbunden.

In der Nähe der Eintrittsstelle von Körperflüssigkeit in den Absorptionskern quellen die absorbierenden Polymeren wegen ihrer hohen Aufnahmegeschwindigkeit gegenüber wässrigen Flüssigkeiten sehr stark auf, da die Verteilung der Flüssigkeit wegen des geringen Zellstoffanteils im Absorptionskern langsamer erfolgt als die Flüssigkeitsspeicherung durch das hochquellfähige Polymere. Durch diesen Geschwindigkeitsunterschied wird ein sehr großer Teil der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Eintrittsstelle absorbiert.

Verstärkend für diesen Effekt kommt hinzu, daß die Quellung eines konventionellen Superabsorbers dergestalt erfolgt, daß unmittelbar nach der Flüssigkeitszugabe eine sehr hohe Absorptionsrate für wässrige Flüssigkeiten beobachtet wird, verbunden mit einem steilen Anstieg der Absorption. Bereits nach wenigen Minuten hat ein hochquellfähiges Polymeres auf der Basis von vernetztem, teilneutralisiertem

Polyacrylat unter den Bedingungen freier Quellung ca. 95 % seiner Absorptionskapazität erreicht. Anschließend nähert sich die aufgenommene Flüssigkeitsmenge asymptotisch ihrem Gleichgewichtswert. Dadurch wird unmittelbar nach der Zugabe der zu absorbierenden Flüssigkeit überproportional viel Flüssigkeit pro Zeiteinheit von den beschriebenen hochquellfähigen Polymeren aufgenommen. Dieses Verhalten ist eine typische Stoffeigenschaft vernetzter Polyacrylate.

Durch die mit der Absorption von Flüssigkeit verbundene Expansion der Polymerpartikel kommt es in dem Bereich des Absorptionskerns um die Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit zum Verschließen von Zwischenräumen und Poren der SAP-Fluff-Matrix. Da der Flüssigtransport durch Diffusion durch ein gequollenes Hydrogel um Größenordnungen langsamer verläuft als durch Strömung in Zwischenräumen, kommt es zu einer Abdichtung in diesem Bereich. Nachfolgende Mengen an Körperflüssigkeit können nicht mehr in das Absorbent Core eindringen und werden unkontrolliert über die Oberfläche des bereits oberflächlich gesättigten Bereiches bis zu dessen Rand transportiert.

Als Folge davon werden das Rücknäßverhalten und das Leckverhalten (Leakage) des Hygieneprodukts verschlechtert. Zudem sinkt die Speicherkapazität des Absorptionskerns, da tiefer im Absorbent Core eingebettete, hochsaugfähige Polymere durch die Quellung der Partikel an der Oberfläche nicht mehr von weiterer Körperflüssigkeit späterer Dosierungen erreicht werden und dadurch nicht zur Gesamtspeicherkapazität beitragen können.

Um diese Nachteile absorbierender Körper zu beheben, wird in US 5,728,082 vorgeschlagen, zwei unterschiedliche Superabsorber getrennt voneinander im Absorptionskern einzusetzen.

In einer oberen Schicht wird ein hochvernetztes Polymer, d. h. ein hochpermeabler Superabsorber mit geringer Retention und in einer zweiten Schicht ein Polymer mit höherer Retention, d. h. schwächerer Vernetzung installiert.

In EP 0 640 330 A1 wird eine absorbierende Konstruktion beansprucht, die unter anderem zwei getrennte Schichten quellbarer Polymere enthält. die obere Schicht

enthält ein Polymer das im gequollenen Zustand eine Permeabilität von mindestens $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ hat, während die untere Polymerschicht eine Absorption unter einer Belastung mit 50 g/cm^2 von mindestens 15 g/g und einer Quellgeschwindigkeit von mindestens $0,2 \text{ g/g}\cdot\text{s}$ zeigt.

Aus der DE 195 43 366 A1 sind vernetzte, wasserquellbare Polymerisate mit verbesserter Permeabilität, Retention und Absorption unter Druck bekannt, die unter Verwendung ungesättigten Aminoalkoholen hergestellt werden. Die DE 195 43 368 A1 beschreibt Polymerisate mit verbesserter Absorption unter Druck, bei denen zur Synthese Vernetzermischungen aus Diacrylaten und alkoxylierten Allyletheracrylaten eingesetzt werden. Der DE 196 46 484 A1 sind flüssigkeitsabsorbierende Polymerisate mit verbesserter Permeabilität, Absorption unter Druck und hoher Sauggeschwindigkeit zu entnehmen, die durch die Verwendung einer Kombination aus alkoxylierten Vernetzern und alkoxyliertem Monomer hergestellt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, Polymerzusammensetzungen und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die sowohl eine hohe Absorption für wäßrige Flüssigkeiten unter einer Belastung mit 50 g/cm^2 zeigen und auch eine hohe Permeabilität des gequollenen Gels für wäßrige Flüssigkeiten aufweisen. Ferner sollen die Polymerzusammensetzungen ein Eigenschaftsprofil aufweisen, das zur Zeit nur mit Kombinationen aus getrennt anzuwendenden Polymerisaten bewältigt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Bereitstellung einer pulverförmigen, vernetzten Polymerzusammensetzung gelöst, die

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,

- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

enthält, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben und die durch kontinuierliche Polymerisation erhältlich ist, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

Als polymerisierbare ungesättigte Säuregruppen enthaltende Monomere a) werden erfindungsgemäß vorzugsweise wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure und Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie Vinylsulfonsäure, Acrylamido- und/oder Methacrylamido-alkylsulfonsäuren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacryloyloxyethansulfonsäure, 4-Vinylbenzolsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsäure, Vinylphosphonsäure und Vinylbenzolphosphonsäure eingesetzt. Die sauren Monomerbestandteile sind mindestens zu 25 Mol%, bevorzugt mindestens zu 50 Mol% und besonders bevorzugt zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert.

Eine ganz besonders bevorzugte wasserlösliche ungesättigte Carbonsäure ist die Acrylsäure, die vorzugsweise als einziges Säuregruppen enthaltendes Monomer in den erfindungsgemäßen Polymerisatzusammensetzungen eingesetzt wird und die vorzugsweise zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert ist. Ebenfalls bevorzugt beträgt der Anteil anderer ungesättigter Carbonsäuren neben der Acrylsäure im Polymerisat bis zu 50 Gew.%.

Als Monomere b) werden vorzugsweise wasserlösliche monoethylenisch ungesättigte Monomere besonders bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N-alkylierte (Meth)acrylamide, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Vinylamide, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, Vinylpyrrolidon sowie Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethylacrylat und

(Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylether und Allylether von Polyethylenglycolen verwendet.

Als Monomere b) werden ebenfalls bevorzugt Monomere mit geringer Löslichkeit in Wasser besonders bevorzugt Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Ethylacrylat und Methylacrylat, Vinylacetat und Styrol in begrenzter Menge eingesetzt. Der Anteil dieser schwer oder begrenzt wasserlöslichen Monomere beträgt vorzugsweise maximal 10 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomeren.

Die Monomeren können allein in Lösung oder um Co- und Terpolymerisatzusammensetzungen zu erhalten in Mischung mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Der Fachmann erkennt, daß auch mehr als drei Monomeren miteinander polymerisiert werden können.

Die wäßrige Monomerenlösung enthält erfindungsgemäß mindestens einen Vernetzer c) mit einem Anteil von 0,01 - 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew.%, bezogen auf die wasserfreie, erfindungsgemäße. Als Vernetzer werden vorzugsweise alle Verbindungen verwendet, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe enthalten. Beispiele hierfür sind: Methylenbisacrylamid, Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Butandiol diacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyethylenglycol-diacrylat und Trimethylolpropantriacrylat und/oder die Acrylate und Methacrylate der oxalkylierten genannten Polyole, wie des oxalkylierten Trimethylolpropans und des oxalkylierten Pentaerythrits. Vernetzer dieses Typs sind unter den Handelsbezeichnungen Sartomer und Craynor (Fa. Crayvalley Kunstharze GmbH, DE-47918 Tönisvorst) bekannt, von denen insbesondere Sartomer 415, Sartomer 454, Sartomer 494, Sartomer 610 und Craynor 435 verwendbar sind, weiterhin Di- und Polyester von Polyolen und oxethylierten Polyolen mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäureestern von 1,2-Propylenglycolpentaerythrit, Glycerin und Polyglycerin sowie Monoester ungesättigter Alkohole und ethoxylierter ungesättigter Alkohole mit ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder Monocarbonsäuren wie Allylacrylat und -methacrylat, Monoallylmalainat,

Allylpolyethylenglycoletheracrylat und -methacrylat, Allylitaconat, Allylpolyethylenglycolether-itaconat und Monoallylpolyethylenglycolether-maleinat, weiterhin Diallylacrylamid, Diallylphthalat, Diallyladipat, Triallylcitrat und Trimonoallylpolyethylenglycolethercitrat, weiterhin Allylether von Di- und Polyolen und deren Oxethylate, wie die Diallylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, die Triallylether von Glycerin, oxethyliertem Glycerin, Trimethylolpropan und oxethyliertem Trimethylolpropan, die Tetraallylether von Pentaerythrit und oxethyliertem Pentaerythrit sowie Tetraallyloxiethan sowie Polyglycidylether, wie z. B. Ethylenglycoldiglycidether und Glyceringlycidylether. Weiterhin Amine und/oder deren Salze und Amide mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Alkylgruppen, wie Di- und Triallylamin und Tetraallylammoniumchlorid.

Die Monomerenmischung kann weiterhin wasserlösliche Polymere d) mit einem Gehalt von 0 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie, erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung enthalten. Beispiele hierfür sind wasserlösliche Homo- oder Copolymerisate der zuvor genannten Monomeren, wie Polyacrylsäure, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyalkylenglykol, Stärke, Stärkederivate, ppropfpolymerisierte Stärke, Cellulose und Cellulosederivate, wie Caboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose sowie Galaktomannane und dessen oxalkylierte Derivate. Vorzugsweise ist das wasserlösliche Polymere Stärke und/oder Polyvinylalkohol.

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden die gebräuchlichen Initiatoren verwendet, z. B. Peroxo- und Azoverbindungen, vorzugsweise in Wasser lösliche und/oder dissoziierende Peroxo- und Azoverbindungen, wie tert. Butylhydroperoxid und 2,2'-Azobis'(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid, sowie Redoxsysteme gebildet aus Natrium- und Kaliumperoxomonosulfat, Natrium- und Kaliumperoxidisulfat und Wasserstoffperoxid mit Natrium- und Kaliumsulfid, Natrium- und Kaliumformamidinsulfat und Ascorbinsäure.

Bei Verwendung der Redoxsysteme wird vorzugsweise das Oxydationsmittel vorgelegt und das Reduktionsmittel danach zugegeben. Insbesondere bei kontinuierlicher Polymerisation erfolgt deren Initiierung durch Photokatalyse mit UV-Licht und den bekannten Sensibilisatoren.

Erfindungsgemäß wird bei diesem kontinuierlichen Verfahren mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, jedoch sich in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlich, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wäßrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

- a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem die Menge mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert wird,
- b-1) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- b-2) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,

- b-3) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder des Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- e) der pH-Wert der Monomerlösung bzw. der Neutralisationsgrad, indem man die Alkali-, Endalkali- oder Ammoniakdosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- f) die Pfropfgrundlage, indem man die Menge der Pfropfgrundlage gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird, durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung, entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisatzusammensetzungen.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z. B. die Katalysatordosierung im Reaktorzulauf einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die

Polymerisationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Das gebildete Polymergel nach bekanntem Verfahren zerkleinert und bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 % bei Temperaturen im Bereich von 100 - 190°C getrocknet.

Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 - 3000 µm, vorzugsweise 150 - 850 µm zu Polymerisatpulver gemahlen und gesiebt.

Nach der Mahlung bzw. Siebung wird das Polymerisatpulvers vorzugsweise nachvernetzt. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylenglycolen. Solche Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Denacol® (Nagase (Europe) GmbH, Düsseldorf) kommerziell erhältlich. Die Nachvernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.% bezogen auf die Polymerzusammensetzung eingesetzt.

Die Nachvernetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 150 - 250 °C, besonders bevorzugt 150 - 200 °C in einem Mischaggregat, vorzugsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung läßt sich besonders vorteilhaft als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, als Absorptionsmittel in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, als absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln bzw. Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel, bei der Pflanzenzucht, als Absorptionsmittel für Wasser

und wässrige Flüssigkeiten in vorzugsweise geschäumten Flächengebilden und als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum abgegeben werden, einsetzen. Diese Verwendungen sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, pulverförmigen, vernetzten, wässrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Polymerisatzusammensetzungen, enthaltend:

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Bezüglich der Komponenten a) bis d) wird auf die Offenbarung betreffend die erfindungsgemäße Polymerisatzusammensetzung verwiesen.

Die Polymerisation erfolgt nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren. Vorzugsweise ist die Polymerisation eine Lösungspolymerisation. Vorzugsweise wird die kontinuierliche Lösungspolymerisation auf einem bewegten Träger durchgeführt,

wie er z. B. in der EP 0296331 B1 oder in der EP 0228638 B1 gelehrt wird, die hiermit als Referenz eingeführt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten. In diesen Patentschriften ist der bewegte Träger ein Förderband, auf das eine wäßrige, vom Sauerstoff befreite Monomerlösung dosiert wird, die nach Zusatz von Katalysatoren unter Freiwerden der Polymerisationswärme zu einem festen Gel polymerisiert.

Bei dem erfindungsgemäßen, kontinuierlichen Verfahren wird mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert.

Gemäß einem wiederkehrenden Muster im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die die Polymerisation beeinflussenden Parameter in einer beliebigen, jedoch sich in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederholenden Weise innerhalb einer sinnvollen Bandbreite, vorzugsweise kontinuierlich, geändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Vorzugsweise ist diese Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Parameter vor dem Beginn der Polymerisation beispielsweise im Zulauf der vorzugsweise wäßrigen Monomerlösung auf den bewegten Träger, wobei vorzugsweise folgende Parameter verändert werden:

- a) die Zusammensetzung der Monomerlösung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren, indem man die Menge mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert,
- b-1) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,

- b-2) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- b-3) der Anteil einer oder mehrerer Verbindungen, die mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, in dem deren Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster verändert dosiert wird,
- c) die Katalysatormenge, indem man die Konzentration des Katalysators oder des Katalysatorsystems gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- d) die Molgewichtsreglermenge, indem man die Menge der Molgewichtsreglerlösung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- e) der pH-Wert der Monomerlösung bzw. der Neutralisationsgrad, indem man die Alkali-, Endalkali- oder Ammoniakdosierung gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt,
- f) die Ppropfgrundlage, indem man die Menge der Ppropfgrundlage gemäß einem wiederkehrenden Muster erhöht und wieder erniedrigt.

Von diesen Parametern können einer oder mehrere gleichzeitig oder zeitlich versetzt verändert werden.

Vorzugsweise ist das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert. Die Amplitude und Frequenz der Schwingung sind beliebig wählbar. Während die Frequenz, die Zeit in der das Muster der Veränderung eines Polymerisationsparameters einmal durchgeführt wird, durch die Dimensionierung der Anlagenteile bestimmt wird, ist die Amplitude, die Höhe der kontinuierlich durchgeführten Veränderung, entscheidend für die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polymerisatzzusammensetzungen.

Der Fachmann erkennt, daß die Veränderung eines Parameters zur Veränderung anderer Polymerisationsparameter führen kann. Wird z. B. die Katalysatordosierung im Reaktorzulauf einer Mengenänderung unterworfen, ändert sich laufend die Radikalkonzentration in der Monomerlösung und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit - erkennbar am schwingenden Temperaturverlauf - auf dem Polymerisationsband.

Das gebildete Polymergel wird nach bekanntem Verfahren zerkleinert und bis zu einem Wassergehalt von ca. 10 % bei Temperaturen im Bereich von 100 - 190 °C getrocknet.

Anschließend wird das Trockengut auf eine Korngröße im Bereich von 20 - 3000 µm, vorzugsweise 150 - 850 µm zu Polymerisatpulver gemahlen und gesiebt.

Nach der Mahlung bzw. Siebung wird das Polymerisatpulvers vorzugsweise nachvernetzt. Die Nachvernetzung des Polymerisats erfolgt auf der Oberfläche der getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem zwei- oder mehrfach funktionellen, mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen, reagierenden Vernetzungsmittel, das vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung aufgebracht wird. Als Nachvernetzungsmittel sind Polyole wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure geeignet. Der Zusatz eines Veresterungskatalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure ist vorteilhaft. Weiter geeignete Vernetzungsmittel sind Di- und Polyglycidylether von Polyolen und Polyethylenglycolen. Solche Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Denacol ® (Nagase (Europe) GmbH, Düsseldorf) kommerziell erhältlich. Die Nachvernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.% bezogen auf die Polymerzusammensetzung eingesetzt.

Die Nachvernetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 150 - 250 °C, besonders bevorzugt 150 - 200 °C in einem Mischaggregat, vorzugsweise in einem Naramischer vorgenommen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird z.B. die in der EP 0 296 331 B1, Beispiel 4 und Fig. 2 beschriebene kontinuierliche Polymerisation dahingehend verändert, daß über die Dosierventile 28 und 30 der Massedurchfluß der Katalysatorlösungen nach einem vorgewählten Muster über eine Regelstrecke in regelmäßigen zeitlichen Abständen wiederkehrend verändert werden. Die oben genannte Patentschrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Strom einer mit Stickstoff gespülten, teilneutralisierten Lösung von Acrylsäure, die zu 70 Mol-% als Natriumacrylat vorliegt, eine konstante Menge eines Katalysatorsystems dosiert. Aus einer weiteren Vorlage wird eine Lösung des Vernetzers Triallylamin in Methacrylsäure mit sich ständig in Form einer sinusförmigen Schwingung ändernden Menge dosiert. Je nach Konzentration und Menge der Vernetzerlösung ändert sich periodisch nicht nur die Vernetzungsdichte und der Neutralisationsgrad des Polymeren, sondern auch die Monomerkonzentration auf dem Polymerisationsband, was zu einem - aufgrund der exothermen Reaktion - sich ständig ändernden Temperaturverlauf im Polymergel führt. Da am Trocknerende die Pfropfenströmung der Anlage noch weitgehend erhalten ist, zeigen im Abstand von 5 Min. gezogenen Proben deutlich die sich ändernde Vernetzungsdichte, erkennbar an der sich ändernden Aufnahmekapazität von physiologischer Kochsalzlösung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Zulaufstrom einer mit Stickstoff gespülten, zu 60 Mol-% mit Natronlauge neutralisierten Acrylsäurelösung, die bereits einen Vernetzer z. B. Allylpolyethylenglykoetheracrylat enthält, nach kontinuierlicher Zugabe der Katalysatoren, zusätzlich eine sich periodisch ändernde Menge einer wäßrigen Lösung von z. B. PEG(Polyethylenglykol)-400-diacrylat dosiert. Die am Trocknerende gezogenen Proben zeigen eine sich in Form einer Schwingung ändernde Flüssigkeitsabsorption. Nach dem Durchgang des getrockneten Polymeren durch Anlagenteile mit starker Rückvermischung wie Mühlenkreislauf, Siebung und Silomischer liegt ein Haufwerk vor, das bei der Prüfung nahezu homogen ist.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in den konstanten Zulaufstrom einer mit Stickstoff gespülten, zu 70 Mol-% mit Natronlauge neutralisierten Acrylsäurelösung, die bereits einen Vernetzer z. B. Allylpolyethylenglykoetheracrylat enthält, nach kontinuierlicher Zugabe der Katalysatoren, zusätzlich eine sich periodisch ändernde Menge einer wäßrigen Lösung eines nichtionogenen Monomeren z. B. Methoxy-PEG(Polyethylenglykol)-750-methacrylat dosiert.

Anstelle des nichtionogenen Monomeren kann auch die Lösung einer Pfropfgrundlage wie z. B. Polyvinylalkohol dosiert und die Menge gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert werden.

Enthält die Lösung der Pfropfgrundlage einen Regler wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Isopropanol, so ändert sich die Menge bezogen auf das Monomere ebenfalls periodisch. Sie ist aber dann am höchsten, wenn die Pfropfgrundlage ihre höchste Konzentration in der polymerisierenden Lösung erreicht.

Dem Fachmann ist bekannt, daß sich Polymergele mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte, unterschiedlichem Neutralisationsgrad, unterschiedlicher Temperatur usw. nach der Polymerisation bezüglich Schneid-, Trocken- und Mahlbarkeit deutlich unterscheiden können.

Deshalb wird vorgeschlagen, die Polymerisation auf zwei parallel betriebenen Polymerisationsbändern durchzuführen. Erfolgt die Änderung der die Polymerisation beeinflussenden Parameter jeweils phasenverschoben, d. h. wenn z. B. die Vernetzerkonzentration auf dem einen Band dem Maximum zustrebt, nähert sich die auf dem anderen Band dem Minimum, können die Gelstränge gemeinsam unter konstanten Bedingungen zerkleinert, getrocknet und gemahlen werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen haben den Vorteil, daß sie einfach auf bestehenden Anlagen herzustellen sind und daß sie eine große Bandbreite superabsorbierender Polymere abdecken.

Dies gilt insbesondere für Polymerzusammensetzungen, deren Oberfläche nachvernetzt wurde

Durch die Nachvernetzung in der Oberflächenschicht der Polymerpartikel entsteht eine Polymerzusammensetzung, die eine große Bandbreite nachvernetzter superabsorbierender Polymere abdeckt.

Beispielsweise kann eine erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung gleitende Anteile hoher Retention mit niedriger Vernetzung neben gleitenden Anteilen niedriger Retention mit hoher Absorption unter Belastung und hoher Gelpermeabilität enthalten. Die Eigenschaften derartiger Polymerzusammensetzungen sind in der Anwendung den Mischungen, wie sie im Stand der Technik beschrieben werden, überlegen.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erklärt, die jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

Testmethoden

Teebeutel Retention (TB)

Dieser Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Teabag Retention Capacity Test" durchgeführt.

Absorption unter Belastung (AUB)

Dieser Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Absorption Against Pressure Test" bei Belastungen mit 20 g/cm² (0,3 psi) und 50 g/cm² (0,7 psi) durchgeführt.

Gelpermeabilität (GP)

Diese Test wird entsprechend den Angaben in EP 0640330 A1 unter "Gel Layer Permeability Test" durchgeführt.

Passing Rate (PR)

Der Test wird entsprechend den Angaben in EP 594 009 B1 unter „Method for measuring passing rate of physiological saline“ durchgeführt.

BeispieleAbkürzungen:

Methoxipolyethylenglycol(17EO)-methacrylat	=	MPEG-MAC
Polyethylenglycol(10EO)-allyletheracrylat	=	PEGMAE-AC
Natriumperoxidisulfat	=	NAPS
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid	=	ABAH

Beispiel 1

Ansatz:

4000	kg	Wasser
2030	kg	Natronlauge 50%ig
2610	kg	Acrylsäure
<u>23,5</u>	<u>kg</u>	<u>PEGMAE-AC</u>
8.663,5	kg	Monomerlösung

400 kg/h dieser Monomerlösung werden in einem Wärmetauscher auf 1°C abgekühlt und in einem mit 3 m³/h Stickstoff durchströmten Stripper vom gelösten Sauerstoff bis auf einen Restgehalt von 0,9 ppm befreit. Mit diesem Zulauf 1 werden vor der Aufgabe auf das Polymersationsband die folgenden Lösungsmengen vermischt:

Zulauf 2:	8,8	l/h	NAPS-Lösung	0,75%ig
Zulauf 3:	8,8	l/h	ABAH-Lösung	0,5%ig
Zulauf 4:	8,8	l/h	Wasserstoffperoxidlösung	0,5%ig
Zulauf 5:	8,8	l/h	Ascorbinsäurelösung	0,075%ig

Zulauf 6: Eine Lösung aus 15,66 kg Polyethylenglycol-300-diacrylat und 162 kg Wasser, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 30 min. von 5 kg/h gleichmäßig auf 10 kg/h ansteigend und gleichmäßig abnehmend auf 5 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 40 min. wird das feste, noch heiße Polymergel mit einem Fleischwolf zerkleinert und auf einem Bandrockner in Zone 1 und 2 mit 160 °C, Zone 3 mit 140 °C und Zone 4 und 5 mit 130 °C Zulufttemperatur getrocknet. Die am Ende des Trockners im Abstand von 5 min. gezogenen Proben zeigen folgende Retentionen:

Zeit [min]	0	5	10	15	20	25	30
TB [g/g]	27	27,5	28	29	28,5	27	26,5

Die gemahlene und auf 150 bis 850 µm abgesiebte Siloprobe hat folgende Kornverteilung:

Siebanalyse					
Maschenweite [µm]	850	600	300	150	45
% auf Sieb	0,1	3,9	67,3	28,6	0,1

Beispiel 1a und 1b

Die Polymerzusammensetzung aus Beispiel 1 wird kontinuierlich mit einer pneumatischen Förderung in die Pulvervorlage einer Dosierbandwaage gefördert und mit 80 kg/h Durchsatz in einem vertikalen Rohrmischer kontinuierlich über eine

2-Stoffdüse mit 2 % einer 33,5%igen Ethylencarbonatlösung in Wasser vermischt. Die Mischung durchfließt in ca. 20 Minuten einen mit Dampf beheizten Paddeltrockner. Der Dampf wies die in der Tabelle angegebenen Temperaturen auf. Nach der Abkühlung des Polymerpulvers auf einem Schwingkühler erfolgt nach der pneumatischen Förderung eine Schutzsiebung bei 1.000 µm und eine weitere Förderung zum Silo. Die Siloproben zeigen folgende Kenndaten:

Beispiel	Dampftemp. [°C]	TB [g/g]	AUB		GP [cm³ s/g]
			20 g/cm² [g/g]	50 g/cm² [g/g]	
1a	192	24,5	27	24	86 x 10 ⁻⁷
1b	190	26	27,5	23,5	67 x 10 ⁻⁷

Beispiel 2

Ansatz:

4000	kg	Wasser
2030	kg	Natronlauge 50%ig
2610	kg	Acrylsäure
105	kg	MPEG-MAC
15,7	kg	PEGMAE-AC
<hr/>		
8.760,7	kg	Monomerlösung

Diese Monomerlösung, die wie in Beispiel 1 behandelt wird, bildet mit 400 kg/h den Zulauf 1, der wie in Beispiel 1 mit den dort angegebenen Katalysatorlösungen 2 bis 5 vor dem Polymerisationsband vermischt wird.

Zulauf 6: Eine Lösung von 15 kg Polyethylenglycol-400-dimethacrylat in 200 kg Wasser, deren Dosierungsrate in einer Zeit von 60 min. von 5 kg/h gleichmäßig auf 15 kg/h ansteigend und gleichmäßig abnehmend auf 5 kg/h geändert wird. Dieses Muster der Mengenänderung wird während der gesamten Versuchsdauer beibehalten.

Nach einer Verweilzeit von 40 min. wird das Polymergel wie in Beispiel 1 zerkleinert und getrocknet. Die am Ende des Trocknens im Abstand von 5 Minuten gezogenen Proben haben folgende Retention:

Zeit [min]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
TB [g/g]	35,6	36,4	37,2	36,3	35,2	34,9	34,2	33,2	33,1	31,9	32,5	33,8	35

Die gemahlene und auf 150 bis 850 μm abgesiebte Siloprobe hat folgende Kornverteilung:

Siebanalyse					
Maschenweite [μm]	850	600	300	150	45
% auf Sieb	0,2	25,7	60,9	13,1	0,1

Beispiele 2a und 2b

Die Prepolymerzusammensetzung wird wie in den Beispielen 1a und 1b thermisch nachbehandelt.

Nachbehandlung und Kenndaten:						
Beispiel	EC* / Wasser [% / [%]	Dampftemp [°C]	TB [g/g]	AUB		GP [cm ³ s/g]
				20 g/cm ² [g/g]	50 g/cm ² [g/g]	
2a	0,5 / 1,0	190	29,5	31	26	22x10 ⁻⁷
2b	1,0 / 2,5	194	28	28,5	23	81x10 ⁻⁷

* Ethylencarbonat

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 2 und 2 b werden wiederholt, aber mit der Maßnahme, daß der Zulauf 6 in Beispiel 2 über die Zeit konstant bei 10 kg/h gehalten wird. TB: 34 g/g

In der nachfolgenden Tabelle sind die Kenndaten von Beispiel 2b und dem Vergleichsbeispiel 1 ergänzt um die Angabe der Durchflußgeschwindigkeit (passing rate = PR) für physiologische Kochsalzlösung durch das vorgequollene Polymer. Die Durchführung dieser Prüfmethode erfolgt nach EP 0594009 B1.

	TB [g/g]	AUB		GP [cm ³ s/g]	PR [ml/min]
		20 g/cm ² [g/g]	50 g/cm ² [g/g]		
Beispiel 2b	28	28,5	23	81 x 10 ⁻⁷	214
Vergleich 1	27	27,5	23,5	46 x 10 ⁻⁷	158

Das erfindungsgemäße Polymerisat weist eine deutlich höhere Permeabilität auf.

Patentansprüche

1. Pulverförmige, vernetzte Polymerisatzzusammensetzungen zur Absorption von wäßrigen oder serösen Flüssigkeiten sowie Blut enthaltend:
 - a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
 - b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
 - d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzzusammensetzung bezogen sind und die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben, erhältlich durch kontinuierliche Polymerisation, bei der mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.
2. Polymerisatzzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.
3. Polymerisatzzusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder unharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.
4. Polymerisatzzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der folgenden Parameter:
 - die Konzentration des/der Vernetzungsmittel,

- die Katalysatormenge,
 - die Molgewichtsreglermenge,
 - der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
 - die Zusammensetzung der Monomerenlösung
geändert wird.
5. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.
 6. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Co- oder Terpolymerisatzusammensetzungen sind.
 7. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sind.
 8. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind.
 9. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das einzige säuregruppenhaltige Monomere Acrylsäure ist, die zu 50 - 80 Mol-% neutralisiert ist.
 10. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymeren nach d) in Konzentrationen von 1 - 5 Gew.-% eingesetzt sind.
 11. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Polymeren Stärke und/oder Polyvinylalkohol ist/sind.
 12. Polymerisatzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, sie mit 0,05 bis 3 Gew.-% einer Verbindung, die mit mindestens

zwei Carboxylgruppen reagieren kann, vermischt und auf 150 - 250 °C erhitzt und dabei oberflächenvernetzt werden.

13. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung pulverförmiger, vernetzter, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierender Polymerisatzusammensetzungen, enthaltend:

- a) 55 - 99,9 Gew-% wenigstens eines polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren, Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,01 - 5,0, vorzugsweise 0,1 - 2,0 Gew-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel,
- d) 0 - 30 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf die wasserfreie Polymerisatzusammensetzung bezogen sind, die Summe dieser Komponenten immer 100 Gew-% ergeben und die Monomerenlösung zu einem Gel polymerisiert und das Gel getrocknet und zerkleinert wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein die Polymerisation beeinflussender Parameter gemäß einem wiederkehrenden Muster geändert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Muster eine Schwingung um einen frei wählbaren Mittelwert ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingung harmonisch oder anharmonisch und vorzugsweise ungedämpft ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der folgenden Parameter:

- die Konzentration des/der Monomeren,
 - die Katalysatormenge,
 - die Molgewichtsreglermenge,
 - der pH-Wert der Monomerlösung und/oder
 - die Zusammensetzung der eingesetzten Monomeren
- geändert wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem bewegten Träger erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatzusammensetzung nach der Trocknung pulverisiert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Polymerisat mit 0,05 bis 3 Gew-% einer Verbindung, die mit mindestens zwei Carboxylgruppen reagieren kann, vermischt und auf 150 - 250 °C erhitzt und dabei oberflächenvernetzt werden.
20. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten.
21. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.
22. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Wasser und wässrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und bei der Pflanzenzucht.
23. Verwendung der Polymerisatzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten in vorzugsweise geschäumten Flächegebilden.

24. Verwendung der Polymerisatzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-12 als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum abgegeben werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 00/07479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F290/06 C08F220/06 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F A61F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 25 143 C (HOECHST AG) 21 August 1997 (1997-08-21) column 4, line 33; claims	1-24
X	US 5 712 316 A (DAHMAN KURT ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27) column 6, line 15; claims	1-24
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) column 8, line 11 - line 12; claims	1-24
X	US 5 409 771 A (DAHMAN KURT ET AL) 25 April 1995 (1995-04-25) the whole document	1-24
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2000

Date of mailing of the international search report

12/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal I Application No

PCT/EP 00/07479

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 18889 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;BREITBACH LUDGER (DE); DAHMEN KURT (DE)) 29 May 1997 (1997-05-29) page 10, line 25 - line 26 ----	1-24
X,P	DE 198 46 413 A (BASF AG) 13 April 2000 (2000-04-13) page 3, line 56 page 3, line 60; claims ----	1-24
X,P	DE 198 46 412 A (BASF AG) 13 April 2000 (2000-04-13) column 3, line 59 column 3, line 67; claims -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat I Application No

PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19625143 C	21-08-1997	EP 0816383 A HU 9701079 A PL 320723 A	07-01-1998 02-03-1998 05-01-1998
US 5712316 A	27-01-1998	DE 4418818 A AT 157674 T AU 3320799 A AU 683291 B AU 7383894 A BR 9406938 A CA 2166779 A DE 59403981 D EG 20478 A WO 9502002 A EP 0707603 A ES 2087840 T FI 960083 A GR 96300041 T HU 74317 A,B IL 110134 A JP 2849617 B JP 8509521 T	12-01-1995 15-09-1997 26-08-1999 06-11-1997 06-02-1995 10-09-1996 19-01-1995 09-10-1997 31-05-1999 19-01-1995 24-04-1996 01-08-1996 08-01-1996 31-08-1996 30-12-1996 15-07-1998 20-01-1999 08-10-1996
US 5837789 A	17-11-1998	DE 19646484 A AT 183526 T AU 718132 B AU 7627396 A BR 9611469 A CA 2236504 A CN 1207745 A DE 59602822 D WO 9719116 A EP 0862590 A ES 2138385 T PL 326840 A	22-05-1997 15-09-1999 06-04-2000 11-06-1997 15-06-1999 29-05-1997 10-02-1999 23-09-1999 29-05-1997 09-09-1998 01-01-2000 26-10-1998
US 5409771 A	25-04-1995	DE 4020780 C AT 140870 T AU 649240 B AU 6889491 A CA 2086002 A DE 59010437 D DK 536128 T WO 9200108 A EP 0536128 A ES 2053426 T FI 925892 A HU 63345 A JP 2816348 B JP 5508425 T KR 9710058 B LT 962 A LV 10584 A LV 10584 B RU 2106153 C	29-08-1991 15-08-1996 19-05-1994 23-01-1992 30-12-1991 05-09-1996 30-12-1996 09-01-1992 14-04-1993 01-08-1994 28-12-1992 30-08-1993 27-10-1998 25-11-1993 20-06-1997 27-03-1995 20-04-1995 20-06-1996 10-03-1998
WO 9718889 A	29-05-1997	DE 19543366 A CN 1207691 A	22-05-1997 10-02-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9718889 A		CZ 9801561 A EP 0873187 A JP 2000501437 T US 6087450 A	11-11-1998 28-10-1998 08-02-2000 11-07-2000
DE 19846413 A	13-04-2000	WO 0022017 A	20-04-2000
DE 19846412 A	13-04-2000	WO 0022018 A	20-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen

PCT/EP 00/07479

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F290/06 C08F220/06 A61L15/60		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F A61F A61L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 25 143 C (HOECHST AG) 21. August 1997 (1997-08-21) Spalte 4, Zeile 33; Ansprüche	1-24
X	US 5 712 316 A (DAHMEN KURT ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27) Spalte 6, Zeile 15; Ansprüche	1-24
X	US 5 837 789 A (HARTAN HANS-GEORG ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 12; Ansprüche	1-24
X	US 5 409 771 A (DAHMEN KURT ET AL) 25. April 1995 (1995-04-25) das ganze Dokument	1-24
--- -/---		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Dezember 2000		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12/12/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07479

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 18889 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;BREITBACH LUDGER (DE); DAHMEN KURT (DE)) 29. Mai 1997 (1997-05-29) Seite 10, Zeile 25 - Zeile 26 ----	1-24
X,P	DE 198 46 413 A (BASF AG) 13. April 2000 (2000-04-13) Seite 3, Zeile 56 Seite 3, Zeile 60; Ansprüche ----	1-24
X,P	DE 198 46 412 A (BASF AG) 13. April 2000 (2000-04-13) Spalte 3, Zeile 59 Spalte 3, Zeile 67; Ansprüche -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat es Aktenzeichen

PCT/EP 00/07479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19625143 C	21-08-1997	EP 0816383 A	07-01-1998
		HU 9701079 A	02-03-1998
		PL 320723 A	05-01-1998
US 5712316 A	27-01-1998	DE 4418818 A	12-01-1995
		AT 157674 T	15-09-1997
		AU 3320799 A	26-08-1999
		AU 683291 B	06-11-1997
		AU 7383894 A	06-02-1995
		BR 9406938 A	10-09-1996
		CA 2166779 A	19-01-1995
		DE 59403981 D	09-10-1997
		EG 20478 A	31-05-1999
		WO 9502002 A	19-01-1995
		EP 0707603 A	24-04-1996
		ES 2087840 T	01-08-1996
		FI 960083 A	08-01-1996
		GR 96300041 T	31-08-1996
		HU 74317 A,B	30-12-1996
		IL 110134 A	15-07-1998
		JP 2849617 B	20-01-1999
		JP 8509521 T	08-10-1996
US 5837789 A	17-11-1998	DE 19646484 A	22-05-1997
		AT 183526 T	15-09-1999
		AU 718132 B	06-04-2000
		AU 7627396 A	11-06-1997
		BR 9611469 A	15-06-1999
		CA 2236504 A	29-05-1997
		CN 1207745 A	10-02-1999
		DE 59602822 D	23-09-1999
		WO 9719116 A	29-05-1997
		EP 0862590 A	09-09-1998
		ES 2138385 T	01-01-2000
		PL 326840 A	26-10-1998
US 5409771 A	25-04-1995	DE 4020780 C	29-08-1991
		AT 140870 T	15-08-1996
		AU 649240 B	19-05-1994
		AU 6889491 A	23-01-1992
		CA 2086002 A	30-12-1991
		DE 59010437 D	05-09-1996
		DK 536128 T	30-12-1996
		WO 9200108 A	09-01-1992
		EP 0536128 A	14-04-1993
		ES 2053426 T	01-08-1994
		FI 925892 A	28-12-1992
		HU 63345 A	30-08-1993
		JP 2816348 B	27-10-1998
		JP 5508425 T	25-11-1993
		KR 9710058 B	20-06-1997
		LT 962 A	27-03-1995
		LV 10584 A	20-04-1995
		LV 10584 B	20-06-1996
		RU 2106153 C	10-03-1998
WO 9718889 A	29-05-1997	DE 19543366 A	22-05-1997
		CN 1207691 A	10-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9718889 A		CZ 9801561 A EP 0873187 A JP 2000501437 T US 6087450 A	11-11-1998 28-10-1998 08-02-2000 11-07-2000
DE 19846413 A	13-04-2000	WO 0022017 A	20-04-2000
DE 19846412 A	13-04-2000	WO 0022018 A	20-04-2000